

553214

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年10月28日 (28.10.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/091562 A1

(51) 国際特許分類: A61K 7/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/004705

(22) 国際出願日: 2003年4月14日 (14.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 亀井 正直 (KAMEI,Masanao) [JP/JP]; 〒379-0222 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 橋清美 (TACHIBANA,Kiyomi) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松井 光夫 (MATSUI,Mitsuo); 〒105-0003 東京都港区西新橋2丁目19番2号 西新橋YSビル3階 松井特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/091562 A1

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE HAIR TREATMENT AGENT AND HAIR COSMETIC CONTAINING THE TREATMENT AGENT

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン毛髪処理剤及び該処理剤を含有する毛髪化粧料

(57) Abstract: An organopolysiloxane hair treatment agent (A) represented by the general formula (1): $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ and a hair cosmetic containing the hair treatment agent. This hair treatment agent and cosmetic can sustain excellent conditioning effect for a prolonged period of time.(57) 要約: 下記一般式(1)で表されるA)オルガノポリシロキサン毛髪処理剤及び該毛髪処理剤を含む毛髪化粧料が提供される。 $R^1_a R^2_b R^3_c SiO_{(4-a-b-c)/2}$ (1) 該毛髪処理剤及び化粧料は、良好なコンディショニング効果をより長く持続させる。

明細書

オルガノポリシロキサン毛髪処理剤及び該処理剤を含有する毛髪化粧料

技術分野

5 本発明はオルガノポリシロキサン毛髪処理剤、及び該処理剤を含有する毛髪化粧料に関する。該毛髪処理剤は、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメントなどの毛髪への付与効率を高め且つそれらの効果の持続性を向上する。

背景技術

10 昨今、洗髪が毎日行われ、また、パーマやカラーリングが一般的になり、これらの物理的・化学的影響による毛髪の損傷が深刻な問題となっている。損傷された毛髪に対しては、コンディショニングが必要である。コンディショニング剤としては、油分、カチオン界面活性剤、タンパク質、及びその加水分解物、保湿剤、高級アルコール、乳化物などが用いられている。しかし、これら、油分、カチオン界面活性剤、タンパク質、及びその加水分解物、保湿剤、高級アルコール、乳化物などによるコンディショニング効果は、一回の洗髪によって失われ、持続性が無い。

15

そこで、耐洗髪性に優れた、コンディショニング効果が持続する毛髪処理剤の開発が強く望まれていた。コンディショニング効果を持続する方法としては、例えば、特開2001-226236公報には、メチルハイドロジエンポリシロキサンで毛髪を処理する方法が開示されている。該ポリシロキサンによる処理は一定の効果があるものの充分ではなく、処理後も未反応のS i - Hが残存し、場合によっては水素ガスが発生するなどの問題点がある。そこで、良好なコンディショニング効果をより長く持続する毛髪処理剤が求められている。

25

ところで、特開平2001-72891号公報より一般式(1) $R^1_a R^2_b R^3_c S_i O_{(4-a-b-c)/2}$ 表されるオルガノポリシロキサンが知られている。同公報記載の発明は、該オルガノポリシロキサンによる化粧料用の粉体の表面処理に関する。同公報には、該表面処理された粉体を毛髪化粧料に用いることが記載されているが、該オルガノポリシロキサンを毛髪に直接適用することは記載乃至示唆されていない。

30

発明の開示

本発明者らは、前記一般式（1）のオルガノポリシロキサンの所定の官能性に着目し、銳意研究した結果、該オルガノポリシロキサを毛髪に直接適用することにより、
5 上記従来のコンディショニング剤の問題が解決され、コンディショニング効果が高まり、且つ、持続される事を見出した。

即ち、本発明は一般式（1） $R^{1-a}R^2_bR^3_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ 表されるオルガノポリシロキサン毛髪処理剤、及び該処理剤を含有してなる毛髪化粧料である。

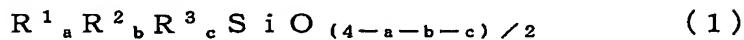
10 また、本発明は、アミノ変性シリコーン、アミノ酸変性シリコーン及びカルボキシ変性シリコーンから選ばれる少なくとも1つを含む第1剤と、上記毛髪処理剤を含む第2剤からなる2剤系毛髪化粧料、さらに、アミノ変性シリコーンを含む第3剤を含む、3剤系毛髪化粧料である。

15 上記化粧料は、油剤、水、アルコール性水酸基を有する化合物、水膨潤性高分子、界面活性剤、架橋型オルガノポリシロキサン等の樹脂、及び、粉体及び／又は着色剤の少なくとも1種を含んでよい。

また、本発明の化粧料は、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、多層状、ムース状、スプレー状、又はスティック状である。

20 発明を実施するための最良の形態

本発明の毛髪処理剤は一般式（1）



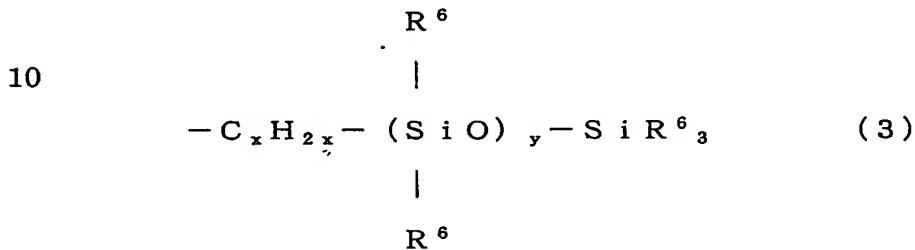
25 で表されるオルガノポリシロキサン化合物である。式（1）中の R^1 は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基及び下記一般式（2）で表される有機基からなる群より選択される有機基であり、



(式(2)において、 R^4 は炭素数1～30のアルキル基(但し、 $d = e = f = 0$ のときは炭素数7～30のアルキル基)もしくは $R^5 - (CO) -$ (ここで R^5 は炭素数1～30のアルキル基である)で表される有機基であり)、

5 R²は式(1)のSi原子に炭素及び／又は珪素原子を含む基を介して結合されて
いてよい、ヒドロキシ基または炭素数1～6のアルコキシ基を少なくとも1つ含む基
であり、

R^3 は下記一般式 (3)



で表されるシリコーン化合物残基であり（ここでR⁶は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びフッ素置換アルキル基からなる群より選択される基であり）、

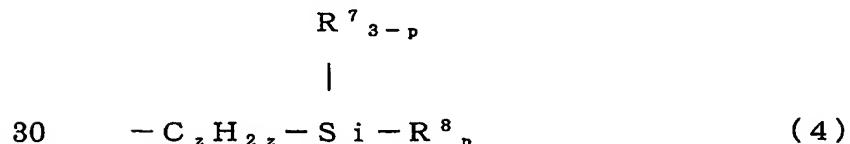
$R^1 \sim R^6$ が分子中に複数個含まれる場合には互いに同じでも異なっていてもよく、
 a、b、c は夫々 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 、及び $0.001 \leq c \leq 1.5$ の数であり、

20 d、e、fは夫々 $0 \leq d \leq 15$ 、 $0 \leq e \leq 50$ 、 $0 \leq f \leq 500$ の整数であり、
xは $1 \leq x \leq 5$ の整数であり、及び、yは $0 \leq y \leq 500$ の整数である。

好ましくは、(1) で表されるオルガノポリシロキサン化合物は下記である。

R¹が炭素数1～6のアルキル基もしくはフッ素置換アルキル基又は-C₃H₆O-1-(C₃H₆O)_fR⁴(ここでR⁴は炭素数7～30のアルキル基であり、fは0≤f≤50の整数)であり、

R^2 が下記式 (4) で表される有機基であり、



(式(4)においてR⁷は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びフッ素置換アルキル基からなる群より選ばれる基であり、R⁸はヒドロキシ基又は炭素数1～6のアルコキシ基であり、zは1～5の整数及びpは1～3の整数である)、

5 R³は上式(3)において、R⁶が炭素数1～6のアルキル基であり、x=2、及びy=1～15の整数であり、及び、
a、b、cはそれぞれ1.2≤a≤2.3、0.05≤b≤1.0、0.05≤c≤1.0の数である

10 上記R¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ヘプタデカフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基で表される有機基などを挙げることができる。好ましくは、メチル基、フェニル基、及びトリフロロプロピル基である。

15

また、R¹として式(2)で表される有機基も好ましく、その例としては、オレオイルアルコール、アリルアルコール、セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール残基、それらのポリオキシアルキレン付加物、
20 高級アルコールアルケニルエーテル残基及びそれらのポリオキシアルキレン付加物；オレイン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸などの脂肪酸残基又はそれらのポリオキシアルキレン付加物もしくは脂肪酸アルケニルエーテル付加物及びそれらのポリオキシアルキレン付加物を挙げることができる。

25 即ち、前記式(2)は、d=0の時は-O-(C₂H₄O)_e(C₃H₆O)_fR⁴であり、更に、e=0、f=0であれば-O-R⁴であり、ここでR⁴=C7～30であればセチルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール残基が含まれ、又はR⁴=R⁵-(CO)-(R⁵=C1～30)であれば脂肪酸残基が含まれる。

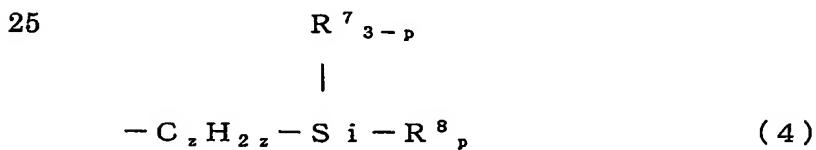
また、式(2)において、 $d = 1$ 又は 2 のとき、夫々、 $-CH_2-O-(C_2H_4O)$ 。 $(C_3H_6O)_fR^4$ 又は $-C_2H_4-O-(C_2H_4O)_f(C_3H_6O)_fR^4$ となる。これは、 $X(CH_2)_d-O-(C_2H_4O)_f(C_3H_6O)_fR^4$ （ここでXはハロゲン原子）を $Si-OH$ 基を含むオルガノポリシロキサンと反応させることによって、該オルガノポリシロキサンに導入することができる。

更に、dが3以上の時には、 $-C_dH_{2d}-O-(C_2H_4O)_e(C_3H_6O)_fR^4$
 (d ≥ 3)であり、上記高級アルコールあるいは脂肪酸のアルケニルエーテルもしくはアルケニルエステル残基、およびそれらのアルキレンオキサイド付加物残基が包含される。これらの基は、オルガノハイドロジエンポリシロキサンのSi-Hと高級アルコールとの脱水素反応により、又は、Si-Hと上記アルケニルエーテルもしくはエステルとの付加反応により、該オルガノポリシロキサンに導入することができる。

前記式(2)のものとして、好ましくは、高級アルコール残基、高級アルコールアルケニルエーテル残基及びそのアルキレンオキサイド付加物からなる基である。

R²はヒドロキシ基又は炭素数1～6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基など、から選択される置換基を少なくとも1つ含む有機基である。該置換基は式(1)のSi原子に直接結合していてもよいし、又は、アルキレン基、アルキレンシリル基等の炭素及び／又は珪素原子を含む基を介して結合してもよい。

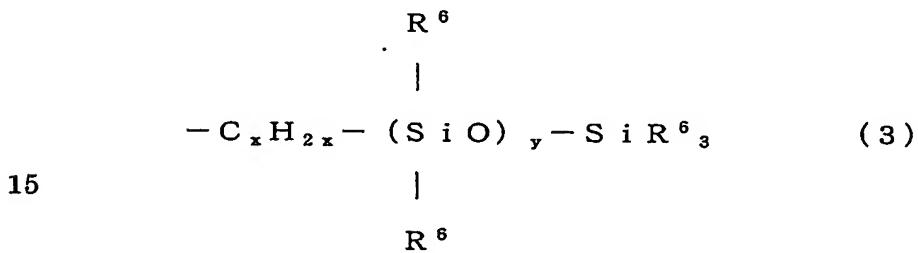
好ましくは、 R^2 は下記式で表される基である。



式(4)において、R⁷は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びフッ素置換アルキル基からなる群より選ばれる基であり、

R⁸はヒドロキシ基又は炭素数1～6のアルコキシ基であり、zは1～5の整数、好ましくは2である。pは1～3の整数、好ましくは2または3であり、-SiR⁷_{3-p}R⁸pは、例えばジメチルエトキシシリル基、ジエトキシメチルシリル基、トリエトキシシリル基、より好ましくは、トリエトキシシリル基である。これらの基は、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシリラン、ビニルトリエトキシシリランをオルガノハイドロジェンポリシロキサンのSiH基に付加反応させることによって該オルガノハイドロポリシロキサン骨格に導入することができる。

10 R³は下記一般式(3)



で表されるシリコーン化合物残基である。上記R⁶の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ヘptaデカフロデシル基等のフッ素置換アルキル基などを挙げることができる。好ましくは、メチル基、フェニル基、及び、トリフロロプロピル基である。

25

また、xは1～5の整数であり、好ましくは、ビニル基含有化合物とハイドロジェンシロキサン部分との反応により合成することができるので、xは2である。yは0～500の整数であり、好ましくは3～100である。yが500より大きいと、主鎖のハイドロジェンシロキサン部分との反応性が悪くなるなどの問題が起こることがある。

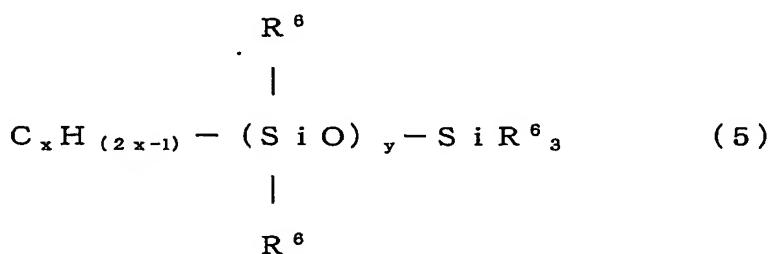
前記一般式(1)におけるaは1.0～2.5、好ましくは1.2～2.3であり、bは0.001～1.5、好ましくは0.05～1.0である。bが0.001より小さいと毛髪との相互作用が小さくなり、コンディショニング効果の持続性の向上が5十分でない場合がある。cは0.001～1.5であり、好ましくは0.05～1.0である。

一般式(1)で表される本発明のオルガノポリシロキサン化合物を毛髪用処理剤として使用する場合には、その重量平均分子量が、300～100,000であること10が好ましく、特に1,000～10,000であることが好ましい。前記上限値を越えるとオルガノポリシロキサン化合物の粘性のためにべたつきなどの質感を与える一方、前記下限値未満ではオルガノポリシロキサン化合物の特徴であるなめらかさが十分に得られない。なお、本発明において、重量分子量はGPCにより分子量既知のポリスチレン換算して求めた値である。

15

本発明における(1)式で表されるオルガノポリシロキサン化合物は、上述したように、Si—Hを含むオルガノポリシロキサンと、高級アルコールもしくは脂肪酸のアルケニルエーテル、アルケニルエステルもしくはそれらのアルキレンオキサイド付加物、又は高級アルコールと、アルケニル化合物、例えばビニルトリクロロシラン、20ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等と、下記一般式(5)で表される化合物とを、白金触媒又はロジウム触媒の存在下に付加反応及び/又は脱水素反応させることにより合成することができる。

25



30

但し、(5)式中のR⁶、x及びyはそれぞれ前記式(3)の場合と同様である。

ここで使用するオルガノハイドロジェンポリシロキサンは直鎖状、環状のいずれでも良いが、付加反応性が良好であるという観点から直鎖状であることが好ましい。また、SiH基の結合部位は特に限定されるものではなく、側鎖もしくは末端のいずれであっても良い。オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、上記一般式(5)で表されるシリコーン化合物及び他のアルケニル化合物との混合割合は、SiH基と末端不飽和基のモル比で0.2～2.0とすることができるが、未反応のSiH基が残存すると水素ガスの発生など好ましくないことが生じるため、前期モル比の好ましい範囲は0.5～1.2である。

また、上記付加反応は、白金触媒又はロジウム触媒の存在下で行うことが望ましい。このような触媒の好ましい例としては、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、酸化白金酸一ビニルシロキサン錯体などが挙げられる。なお、通常の触媒の使用量は触媒量とすることができますが、特に白金又はロジウム量で50 ppm以下、好ましくは20 ppm以下である。

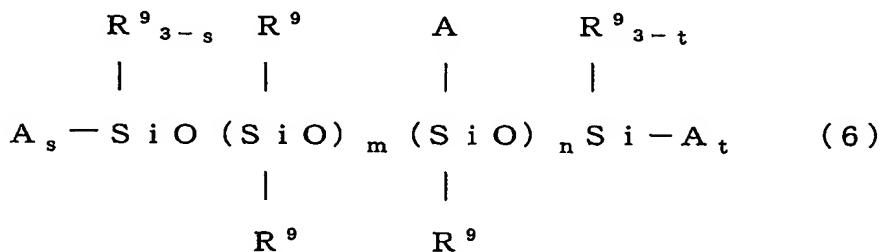
上記付加反応は、必要に応じて有機溶剤中で行っても良い。この場合の有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノールなどの脂肪族アルコール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。付加反応の反応条件は特に限定されるものではないが、溶剤の還流下で1～10時間反応させることが好ましい。

25

本発明における(A)成分のオルガノポリシロキサン毛髪処理剤の使用方法としては、(A)成分単独で、例えば有機溶媒に分散させて又は溶解して、毛髪に直接適用する方法に加え、水系又は非水系の第1剤としてアミノ変性シリコーン、アミノ酸変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン等を用い、非水系の第2剤として本発明(A)成分の毛髪用処理剤を用いる方法、及び、水系又は非水系のアミノ変性シリコーンを

配合した第1剤、本発明の毛髪用処理剤を配合した非水系の第2剤、さらに、水系又は非水系のアミノ変性シリコーンを含有する第3剤を用いる方法などがある。好ましくは、第1剤としてアミノ変性シリコーンを用いて、本発明の毛髪用処理剤を配合した非水系の第2剤を使用する。もしくは、第1剤としてアミノ変性シリコーンを用いて、本発明の毛髪用処理剤を配合した非水系の第2剤を使用し、さらに水系又は非水系のアミノ変性シリコーンを含有する第3剤を使用する。2剤系、3剤系いずれの方法においても、該アミノ変性シリコーンと本発明の毛髪処理剤との相乗効果により、コンディショニング効果の持続性が向上されることが見出された。

10 該アミノ変性シリコーンの例としては、シリコーン主鎖にアミノ基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖の片末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加し、さらにアミノ基がグラフトしたもの、シリコーン主鎖にシリコーン鎖とアミノ基がグラフトしたものなどが挙げられる。好ましくは、下記式で表されるアミノ変性シリコーンが使用される。



20 [式(6)において、Aは $-R^{10}NH_2$ もしくは $-R^{10}NHR^{11}NH_2$ （ここで R^{10} 及び R^{11} は炭素数1～8のアルキレン基である）であり、
 R⁹は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選択される基であり、
 m及びnは互いに独立に0～500の整数であり、s及びtは互いに独立に0～3の整数であり、但し、 $1 \leq n + s + t$ である。]

30 上記R⁹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロ

ペンチル基、シクロヘキシリ基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ヘプタデカフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基で表される有機基などを挙げることができる。好ましくは、メチル基、フェニル基、トリフロロプロピル基である。

5

また、R¹⁰及びR¹¹の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができ、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基である。

10 本発明の毛髪化粧料には、通常の化粧料に配合される種々の成分を含んでよい。これらの成分は、(A) 成分単独での1剤系のみならず、2剤系もしくは3剤系の化粧料の全体について配合することができ、即ち、第1～第3剤のいずれに配合しても、2以上のものに配合してもよい。以下、これらの成分について説明する。

15 本発明の化粧料には、1種又は2種以上のB) 油剤を配合することができる。通常の化粧料に使用されるものであれば、固体、半固体、液状、いずれの油剤も使用することができる。通常の化粧料に使用されるものであれば、固体、半固体、液状、いずれの油剤も使用することができる。斯かる(B) 油剤の例としては、天然動植物油脂類及び半合成油脂、炭化水素油、高級アルコール油剤、エステル油及び慣用のシリコーン油等が挙げられる。

20 例えば、天然動植物油脂類及び半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、イボタロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、カポックロウ、カヤ油、カルナウバロウ、肝油、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キョウニン油、鯨ロウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキビロウ、サザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョジョバロウ、セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツバキ油、月見草油、トウモロコシ油、豚脂、ナタネ油、日本キリ油、ヌカラウ、胚芽油、馬脂、パーシック油、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、ヒマワリ油、ブドウ油、ベイベリーロウ、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、

ミンク油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬化ヤシ油、トリヤシ油脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、P O E ラノリンアルコールエーテル、P O E ラ
5 ノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、P O E 水素添加ラノリンアルコールエーテル、卵黄油等が挙げられる。但し、P O E はポリオキシエチレンを意味する。

炭化水素油として、オゾケライト、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、ブリストン、ポリイソブチレン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等；高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸（E P A）、ドコサヘキサエン酸（D H A）、イソステアリン酸、1 2-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。
10

15

高級アルコール油剤としては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、2-デシルテトラデシノール、
20 コレステロール、フィトステロール、P O E コレステロールエーテル、モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）、モノオレイルグリセリルエーテル（セラキルアルコール）等が挙げられる。

エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、
25 アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、イソノナン酸イソトリデシル、イソノナン酸イソノニル、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチル、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペントエリスリトール、オク
30 タン酸セチル、オクチルドデシルガムエステル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オ

クチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジー2-エチルヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、リンゴ酸ジイソステアリル等；グリセライド油としては、アセトグリセリル、トリイソオクタン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、ジー2-ヘプチルウンデカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセリル等が挙げられる。

15

慣用のシリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等の低粘度から高粘度、好ましくは粘度0.65～1,000,000mm²/s、のオルガノポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラメチルテトラハイドロジェンシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサン、高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシリコーンゴム、及びシリコーンゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシロキシケイ酸、トリメチルシロキシケイ酸の環状シロキサン溶液、ステアロキシリコーン等の高級アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、シリコノール、フッ素変性シリコーン、シリコーン樹脂及びシリコーンレジンの環状シロキサン中の溶解物等が挙げられる。フッ素系油剤としては、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオロオクタン等が挙げられる。これらB)油剤の配合量は、30 剤系によっても異なるが、毛髪化粧料全体の0.1～99重量%の範囲が好適である。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じてC)水を配合することも出来る。その配合量は、剤系によっても異なるが、化粧料全体の1～95重量%の範囲が好適である。

5

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じてD)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物を1種又は2種以上、用いることもできる。該アルコール性水酸基を有する化合物としては、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、ソルビトール、マルトース等の糖アルコール等があり、コレステロール、シトステロール、
10 フィトステロール、ラノステロール等のステロール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジブチレングリコール、ペンチレングリコール等の多価アルコール等がある。配合量としては、化粧料全体の0.1～98重量%の範囲が好適である。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じてE)水溶性或いは水膨潤性高分子を1種又は2種以上、用いることもできる。例えば、アラビアゴム、トラガカント、ガラクタン、キャロブガム、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、寒天、
15 クインスシード(マルメロ)、デンプン(コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ)、アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビーンガム等の植物系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子、カルボキシメチルデンプン、
20 メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末のセルロース系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、
25 ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド、さらにピロリドンやタウリン系を含有するアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマーなど他の合成水溶性

高分子、ペントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、モンモリロナイト、パイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子などがある。また、これらの水溶性高分子には、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の皮膜形成剤も含まれる。配合量としては、化粧料全体の0.

5 1～25重量%の範囲が好適である。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上のF)界面活性剤を用いることもできる。このような界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性の活性剤があるが、特に制限されるものではなく、通常の化粧料に10 使用されるものであれば、いずれのものも使用することができる。

以下に例示すると、アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッケン、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合物塩、アルカンスルホン酸塩、アルケンスルホン酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、ホルマリン縮合系スルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル及びアリルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、ロート油等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アミドリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤等；カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ポリアミン及びアミノアルコール脂肪酸誘導体等のアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

25 非イオン性界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリ

オキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、
ポリオキシエチレンフィトスタノールエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロールエーテル、ポリオキシエチレンコレステノールエーテル、ポリオキシエチレンコレ
5 ステリルエーテル、直鎖或いは分岐状ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、直鎖或いは分岐状ポリオキシアルキレン・アルキル共変性オルガノポリシロキサン、直鎖或いは分岐状ポリグリセリン変性オルガノポリシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、糖アミド等が挙げられ、両性界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体、アミドアミン型等が挙げられる。また、
10 配合量としては、化粧料全体の 0.1 ~ 20 重量%、特に好ましくは、0.2 ~ 10 重量% の範囲が好適である。

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて 1 種又は 2 種以上の G) 架橋型オルガノポリシロキサンを用いることもできる。この架橋型オルガノポリシロキサンは、自重以上の量の、0.65 mm²/秒 (25°C) ~ 10.0 mm²/秒 (25°C) の低粘度シリコーンで膨潤することが好ましい。また、この架橋型オルガノポリシロキサンの架橋剤は、一分子中に少なくとも二つのアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、Si-H 結合を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの反応生成物であることが好ましい。また、ポリオキシアルキレン部分、ポリグリセリン部分、
20 アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、及びフルオロアルキル部分からなる群から選択される少なくとも 1 種の部分を含有する架橋型オルガノポリシロキサンを使用することもできる。架橋型オルガノポリシロキサンを用いる場合の配合量としては、化粧料の総量に対して 0.1 ~ 50 重量% が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 30 重量% である。

25

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて 1 種又は 2 種以上の、慣用の H) シリコーン樹脂を用いることもできる。このシリコーン樹脂はアクリル/シリコーングラフト又はブロック共重合体のアクリルシリコーン樹脂であることが好ましい。また、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分及びフルオロアルキル部分、カルボン酸などのアニオン部分の中から選択される少なくとも 1 種を分子中

に含有するアクリルシリコーン樹脂を使用することもできる。

更にこのシリコーン樹脂は構成成分としてMQ、MDQ、MT、MDT、MDTQと示されるシリコーン網状化合物であることが好ましい。また、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分及びフルオロアルキル部分、アミノ部分の中から選択される少なくとも1種を分子中に含有するシリコーン網状化合物使用することもできる。
5

アクリルシリコーン樹脂やシリコーン網状化合物等のシリコーン樹脂を用いる場合の配合量としては、毛髪化粧料の総量に対して0.1～20重量%が好ましく、更に好ましくは1～10重量%である。
10

本発明の毛髪化粧料には、その目的に応じて、I) 粉体及び／又は着色剤を1種又は2種以上、用いることもできる。
15 粉体としては、通常の化粧料に使用されるものであれば、その形状（球状、針状、板状等）や粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級等）、粒子構造（多孔質、無孔質等）を問わず、いずれのものも使用することができる。例えば無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等があげられる。

20 例を挙げると、無機粉体としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、バーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、第二リン酸カルシウム、アルミニウム、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ボロン、シリカ等が挙げられる。
25

30 有機粉体としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパ

ウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタン、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、テトラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、セルロース、シルクパウダー、ナイロンパウダー、12ナイロン、6ナイロン、ジメチルシリコーンを架橋した構造を持つ架橋型シリコーン微粉末、ポリメチルシルセスキオキサンの微粉末、架橋型シリコーン上にポリメチルシルセスキオキサンが結合した複合粉体、ステレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・ステレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂、微結晶纖維粉体、デンプン末、ラウロイルリジン等が挙げられる。

界面活性剤金属塩粉体（金属石鹼）としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、セチルリン酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、セチルリン酸亜鉛ナトリウム等が挙げられ、有色顔料の例としては、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸鉄の無機赤色顔料、γ-酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色顔料、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、水酸化クロム、酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルト等の無機緑色顔料、紺青、群青等の無機青色系顔料、タール系色素をレーキ化したもの、天然色素をレーキ化したもの、及びこれらの粉体を複合化した合成樹脂粉体等が挙げられる。

パール顔料としては、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母等；金属粉末顔料としては、アルミニウムパウダー、カッパーパウダー、ステンレスパウダー等；タール色素としては、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色227号、赤色228号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色204号、黄色401号、青色1号、青色2号、青色201号、青色404号、緑色3号、緑色

201号、緑色204号、緑色205号、橙色201号、橙色203号、橙色204号、橙色206号、橙色207号等；天然色素としては、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサミン、プラジリン、クロシン等から選ばれる粉体等が挙げられる。

5 これらの粉体は本発明の効果を妨げない範囲で、粉体を複合化したものや一般油剤、シリコーン油、フッ素化合物、界面活性剤等で処理したものも使用することができ、必要に応じて一種、又は二種以上用いることができる。また、配合量としては、毛髪化粧料全体の0.1～99重量%の範囲が好適である。

10 更に本発明の化粧料には、本発明の効果を妨げない範囲で通常の化粧料に使用される成分、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、樹脂、紫外線吸収剤、紫外線吸収散乱剤、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚收敛剤、抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物、
15 毛髪用固形化剤等を添加することができる。

油溶性ゲル化剤としては、アルミニウムステアレート、マグネシウムステアレート、ジンクミリステート等の金属セッケン、N-ラウロイル-L-グルタミン酸、 α 、 γ -ジ- n -ブチルアミン等のアミノ酸誘導体、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル、デキストリン2-エチルヘキサン酸パルミチン酸エステル等のデキストリン脂肪酸エステル、フラクトオリゴ糖ステアリン酸エステル、イヌリン2-エチルヘキサン酸ステリン酸エステル等のフラクトオリゴ糖脂肪酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、モノベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンソルビトール等のソルビトールのベンジリデン誘導体、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリナイトクレー等の有機変性粘土鉱物等から選ばれるゲル化剤が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸メチル等のサリチル

酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸オクチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤、4-t-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン等のジベンゾイルメタン系紫外線吸収剤等が挙げられ、紫外線吸収散乱剤としては、微粒子酸化チタン、微粒子鉄含有酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム及びそれらの複合体等、紫外線を吸収散乱する粉体が挙げられる。

保湿剤としては、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンチレングリコール、グルコース、キシリトール、マルチトール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリオキシプロレンメチルグルコシド等がある。

防菌防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクリゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノール等がある。

酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン、フィチン酸等、pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d1-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等、キレート剤としては、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸等、清涼剤としては、L-メントール、カンフル等、抗炎症剤としては、アラントイン、グリチルリチン酸及びその塩、グリチルレチン酸及びグリチルレチン酸ステアリル、トラネキサム酸、アズレン等が挙げられる。

30 美肌用成分としては、胎盤抽出液、アルブチン、グルタチオン、ユキノシタ抽出物

等の美白剤、ロイヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体、幼牛血液抽出液等の細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸 β -ブロトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、カフェイン、タンニン酸、 α -ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シクランデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、 γ -オリザノール等の血行促進剤、酸化亜鉛、タンニン酸等の皮膚収斂剤、イオウ、チアントロール等の抗脂漏剤等が挙げられる。

10 ビタミン類としては、ビタミンA油、レチノール、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール等のビタミンA類、リボフラビン、酪酸リボフラビン、フラビンアデニヌクレオチド等のビタミンB2類、ピリドキシン塩酸塩、ピリドキシンジオクタノエート、ピリドキシントリパルミテート等のビタミンB6類、ビタミンB12及びその誘導体、ビタミンB15及びその誘導体等のビタミンB類、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ジパルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸リン酸ジエステルジカリウム等のビタミンC類、エルゴカルシフェロール、コレカルシフェロール等のビタミンD類、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、酢酸d1- α -トコフェロール、ニコチン酸d1- α -トコフェロール、コハク酸d1- α -トコフェロール等のビタミンE類、
20 ビタミンH、ビタミンP、ニコチン酸、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミド等のニコチン酸類、パントテン酸カルシウム、D-パントテニルアルコール、パントテニルエチルエーテル、アセチルパントテニルエチルエーテル等のパントテン酸類、ビオチン等がある。

25 アミノ酸類としては、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、フェニルアラニン、アルギニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、シスチン、システイン、メチオニン、トリプトファン等、核酸としては、デオキシリボ核酸等、ホルモンとしては、エストラジオール、エテニルエストラジオール等が挙げられる。

毛髪固定用高分子化合物としては、両性、アニオン性、カチオン性、非イオン性の各高分子化合物が挙げられ、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体等の、ポリビニルピロリドン系高分子化合物、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸アルキルハーフエステル共重合体等の酸性ビニルエーテル系高分子化合物、
5 酢酸ビニル／クロトン酸共重合体等の酸性ポリ酢酸ビニル系高分子、(メタ)アクリル酸／アルキル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸／アルキル(メタ)アクリレート／アルキルアクリルアミド共重合体等の酸性アクリル系高分子化合物、N-メタクリロイルエチル-N、N-ジメチルアンモニウム・ α -N-メチルカルボキシベタイン／アルキル(メタ)アクリレート共重合体、ヒドロキシプロピル(メタ)
10 アクリレート／ブチルアミノエチルメタクリレート／アクリル酸オクチルアミド共重合体等の両性アクリル系高分子化合物が挙げられる。また、セルロースまたはその誘導体、ケラチンおよびコラーゲンまたはその誘導体等の天然由来高分子化合物も好適に用いることができる。

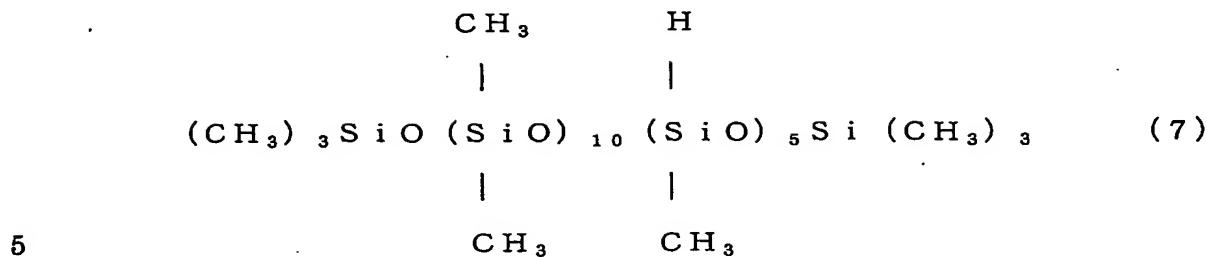
15 本発明の毛髪化粧料は、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、多層状、ムース状、スプレー状、ステイック状等、種々の形態であつてよい。

実施例

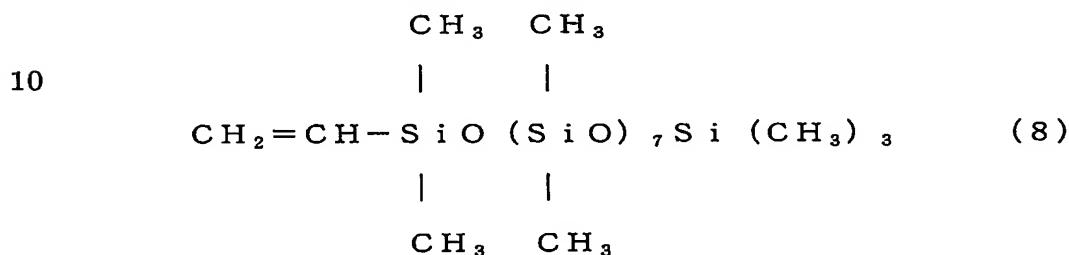
以下に、本発明を実施例によって更に詳述するが本発明はこれによって限定される
20 ものではない。尚、特に断らない限り、以下に記載する「%」は「重量%」を意味する。

合成例 1.

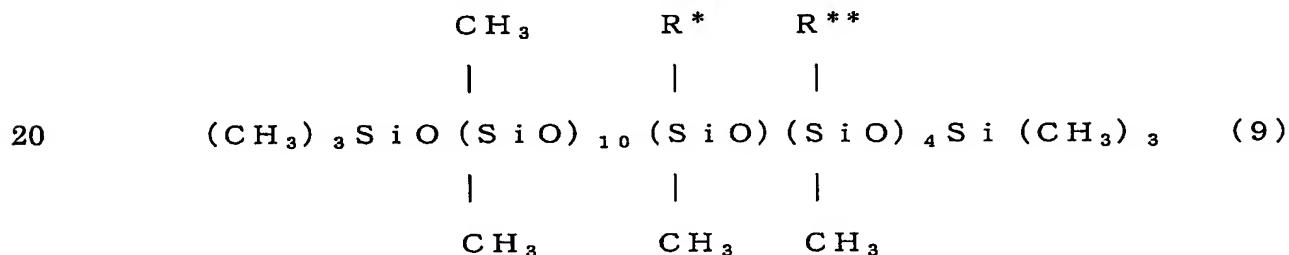
反応器に下記平均組成式(7)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン
600重量部と、



トルエン 800 重量部を仕込み、塩化白金酸 0.5 重量% のトルエン溶液 2 部を加えた後、下記一般式 (8) で表されるオルガノポリシロキサン 1382 重量部を滴下し、

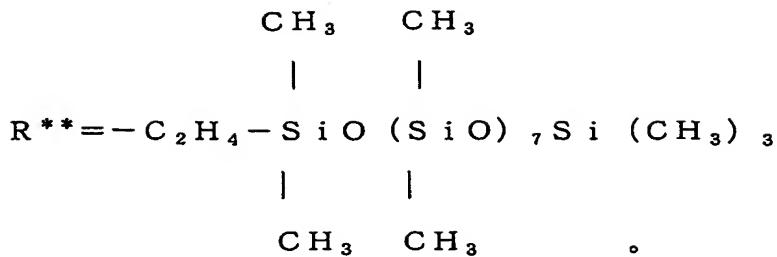


15 さらにビニルトリエトキシラン 110 重量部を滴下しながら、溶剤の還流下に 6 時間反応させた。反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去し、下記平均組成式 (9) で表されるオルガノポリシロキサン毛髪処理剤を得た。



式 (9) において

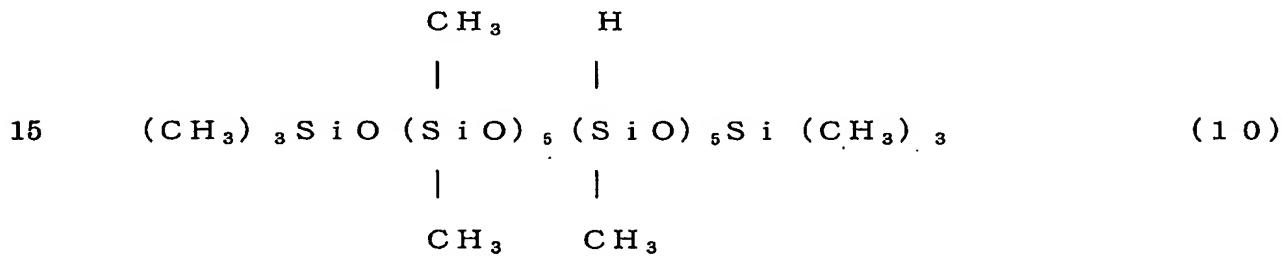
$$\text{25} \quad \text{R}^* = -\text{C}_2\text{H}_4\text{S i} \quad (\text{O E t})_3$$



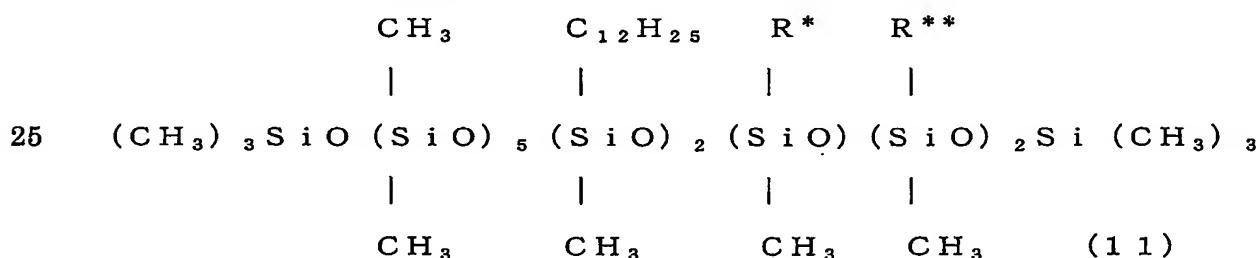
この生成物は無色透明な液状であり、粘度は $57 \text{ mm}^2/\text{秒}$ (25°C)、比重は 0.958 (25°C) であった。GPC測定により、重量平均分子量 (M_w) は 4400 (ポリスチレン換算) であった。

10 合成例2.

反応器に下記平均組成式 (10) で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン416重量部と、



トルエン400重量部を仕込み、塩化白金酸0.5重量%のトルエン溶液2部を加えた。次いで前記一般式(7)で表されるオルガノポリシロキサン676重量部と1
20 ードデセン168重量部の混合物を滴下し、さらにビニルトリエトキシシラン100重量部を滴下しながら溶剤の還流下に6時間反応させた。反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去し、下記平均組成式(11)



30 で表されるオルガノポリシロキサン毛髪処理剤を得た。

R^{*}及びR^{**}は合成例1と同様である。

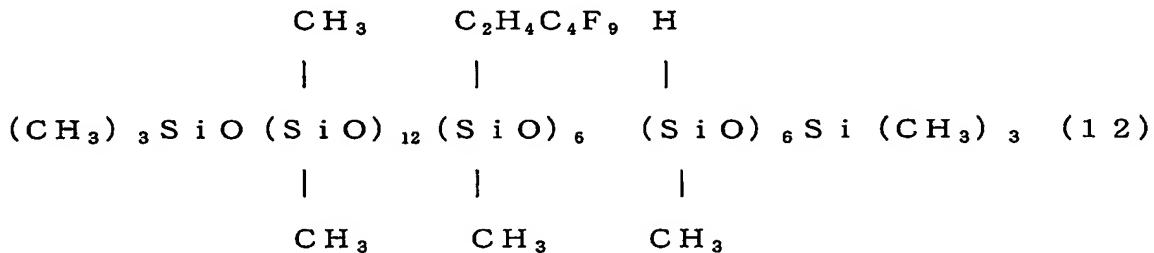
この生成物は無色透明な液状であり、粘度は4.8 mm²/秒(25°C)、比重は0.951(25°C)であった。GPC測定により、M_wは2900(ポリスチレン換算)であった。

5

合成例3.

反応器に下記平均組成式(12)で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン608重量部とトルエン360重量部を混合し、これに塩化白金酸2重量%のトルエン溶液0.2部を加えた。

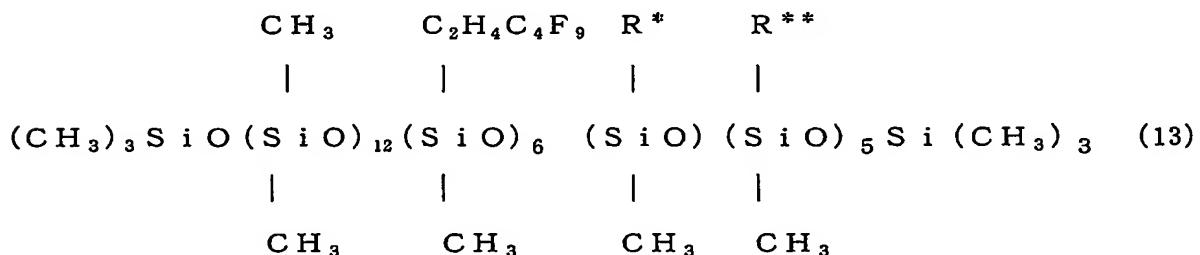
10



15

トルエン還流下に前記一般式(8)で表されるオルガノポリシロキサン740重量部を滴下して反応を行わせた。更にビニルトリエトキシシラン45重量部を滴下しながら、溶剤の還流下に6時間反応させた。反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去し、下記平均組成式(13)で表されるオルガノポリシロキサン毛髪処理剤を得た。

20



R^{*}及びR^{**}は合成例1と同様である。

25

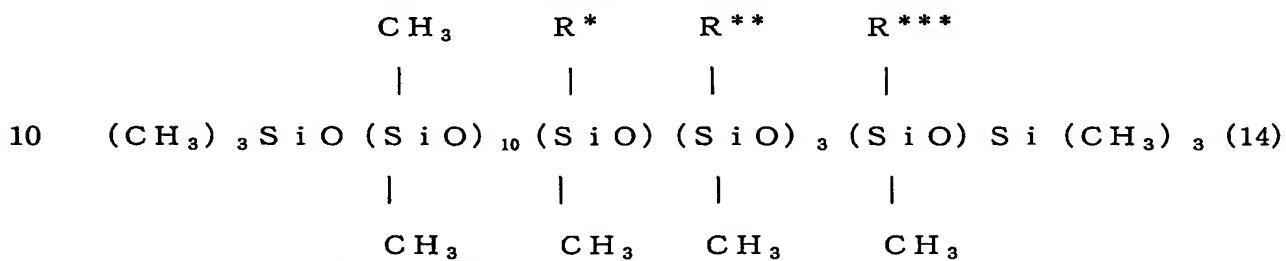
この生成物は、無色透明な液状であり、粘度は6.3 mm²/秒(25°C)、比重1.053(25°C)であった。GPC測定により、M_wは7000(ポリスチレン換算)であった。

合成例4.

30

反応器に前記平均組成式(7)で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン

600重量部と、トルエン400重量部を仕込み塩化白金酸0.5重量%のトルエン溶液2部を加え、次いで前記一般式(8)で表されるオルガノポリシロキサン1100重量部を滴下して反応を行わせた。次いで、ポリプロピレングリコールオレイルアリルエーテル(日本乳化剤(株)製のRG-1252;商品名)を280重量部を添加し、さらにビニルトリエトキシシラン110重量部を添加し、溶剤還流下3時間反応させた。反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去し、下記平均組成式(14)で表されるオルガノポリシロキサン毛髪処理剤を得た。



ここで、R*及びR**は合成例1と同様であり、

R***=-C₃H₆O(C₃H₆O)₃C₁₈H₃₅である。

15 この生成物は無色透明な液状であり、粘度は61mm²/秒(25°C)、比重は0.955(25°C)であった。GPC測定により、M_wは4080(ポリスチレン換算)であった。

実施例1 ヘアスプレー(1剤タイプ)

20	(成分)	重量 (%)
1 合成例2		5.0
2 エタノール		95.0

上記成分を混合して、スプレー容器に充填してヘアスプレーを調製した。

女性5名の専門パネルにより得られたヘアスプレーの使用テストを行ない、毛髪の25櫛通り性、しっとり感、柔軟性、ツヤを、ヘアスプレーを適用しなかった部分の毛髪と比べて観察し、下記に示される基準に従って評価を行なった。

	櫛通り性	しっとり感、柔軟性、ツヤ	
5	5 点 4 点 3 点 2 点 1 点	良い やや良い 普通 やや悪い 悪い	ある ややある 普通 ややない ない

得られた平均点について、下記の基準に従って A～E で判定した。

平均点の判定：

10	得られた平均点が 4.5 点以上	A
	得られた平均点が 3.5 点以上 4.5 点未満	B
	得られた平均点が 2.5 点以上 3.5 点未満	C
	得られた平均点が 1.5 点以上 2.5 点未満	D
	得られた平均点が 1.5 点未満	E

15

比較例 1

合成例 2 に代えて、メチルハイドロジエンポリシロキサンを用いたことを除き、実施例 1 と同様にヘアスプレーを調製し及び評価した。

20 実施例 1 及び比較例 1 の結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1
櫛通り性	A	A
しっとり感	A	B
柔軟性	A	A
ツヤ	A	B

25 表 1 から明らかなように、本発明のヘアスプレーで処理した毛髪は、メチルハイドロジエンポリシロキサンで処理した毛髪に比べ、櫛通りが良く、しっとりとして、柔らかく、ツヤがあることがわかった。

実施例 2～5、比較例 2～4

下表 2 の組成を有する各毛髪処理料を調製した。

表 2

第1剤		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3	比較例 4
1	アミノ変性シリコーン (注1)	5	5	5	—	5	5	5
2	セタノール	8	8	8	—	8	8	8
3	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	3.5	3.5	3.5	—	3.5	3.5	3.5
4	グリセリン	5	5	5	—	5	5	5
5	精製水	78.5	78.5	78.5	—	78.5	78.5	78.5
第2剤					—			
1	合成例 1	6	—	—	6	—	—	—
2	合成例 3	—	6	—	—	—	—	—
3	合成例 4	—	—	6	—	—	—	—
4	メチルハイドロジエンドポリシロキサン	—	—	—	—	6	6	—
5	エタノール	94	94	94	94	94	94	100
第3剤								
1	アミノ変性シリコーン (注1)	—	—	2	—	—	2	—
2	高重合メチルポリシロキサン溶液 (注2)	—	—	5	—	—	5	—
3	セタノール	—	—	8	—	—	8	—
4	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	—	—	3.5	—	—	3.5	—
5	グリセリン	—	—	3	—	—	3	—
6	精製水	—	—	78.5	—	—	78.5	100

5

(注1) アミノ変性シリコーン；KF-8005 (信越化学工業(株)社製)

(注2) 高重合メチルポリシロキサン溶液；KF-9013 (信越化学工業(株)社製)

次に、各毛髪処理化粧料の評価を、試験用毛髪束を用いて行った。

10 試験用毛髪束は、シャンプーをした通常の毛髪束 6.0 g (長さ 20 cm) を用い、ブリーチ剤でブリーチ処理を施した物を使用した。

試験用毛髪束の各々に、実施例 2 及び 3 は各毛髪処理化粧料の第1剤 1 g を夫々塗布し、水洗を行った後に第2剤 1 g を塗布して乾燥した後、実施例 4 は、第1剤及び第2剤で上記と同様に毛髪を処理し、さらに第3剤 1 g を塗布した後、実施例 5 は水洗後第2剤 1 g を塗布して乾燥した後、各毛髪を通常の条件でヘアトリートメントを用いて処理した後、流水ですすぎ、乾燥した。

次いで、通常の条件で、シャンプー、ヘアトリートメント、乾燥処理を 1 サイクル

として、連続 20 サイクル繰り返し処理を行った。

処理直後及び、連続 20 サイクル処理後の各毛髪について、毛髪の櫛通り性、しつとり感、柔軟性、ツヤ、及びを、通常毛と比べて観察し、評価した結果を表 3 に示す。

5

表 3

処理直後	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3	比較例4
櫛通り性	A	A	A	A	B	A	B
しつとり感	A	A	A	A	B	B	B
柔軟性	A	A	A	A	A	A	B
ツヤ	A	A	A	A	B	A	B
連続20サイクル 処理後							
櫛通り性	A	A	A	B	D	C	D
しつとり感	A	A	A	A	D	B	D
柔軟性	A	A	A	A	D	B	D
ツヤ	A	A	A	B	D	C	D

表 3 に示すように、本発明の毛髪処理化粧料は、比較例に比べて、櫛通り性、しつとり感、柔軟性、ツヤすべての点で優れ、又、ヘアトリートメント剤の毛髪への付与効率を高めることが分かる。

10 また実施例 2 ~ 4 は、連続 20 サイクル処理後の毛髪についても処理直後と同様の結果を示し、優れた耐洗髪性を示す。特に、実施例 2 と実施例 5 又は比較例 4 を比べると分かるように、本発明の処理剤はアミノ変性シリコーンと併用されることで、毛髪に対し持続性のある皮膜を形成し、櫛通り性及びツヤを持続させることが分かる。本実施例ではアミノ変性シリコーンを用いて該持続効果を示したが、アミノ酸変性シリコーン、及びカルボキシ変性シリコーンの毛髪処理剤についても同様の効果が發揮される。

産業上の利用可能性

本発明の毛髪処理剤及び毛髪化粧料は、コンディショニング効果を高め、且つ、持続させる。

請求の範囲

1. 下記一般式（1）で表されるA) オルガノポリシロキサン毛髪処理剤。



5 [式（1）において、

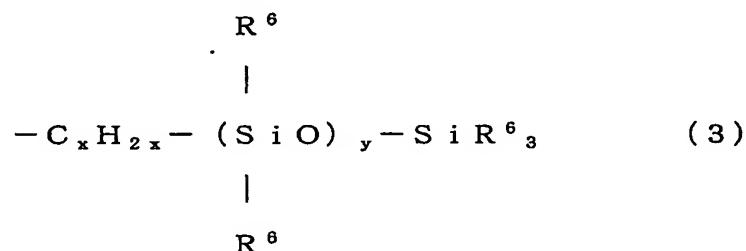
R^1 は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、フッ素置換アルキル基及び下記一般式（2）で表される有機基からなる群より選択される有機基であり、



10 (式（2）において、 R^4 は炭素数1～30のアルキル基（但し、 $d=e=f=0$ のときは炭素数7～30のアルキル基）もしくは R^5-CO- （ここで R^5 は炭素数1～30のアルキル基である）で表される有機基であり）、

15 R^2 は、式（1）のSi原子に炭素及び／又は珪素原子を含む基を介して結合されていてよい、ヒドロキシ基または炭素数1～6のアルコキシ基を少なくとも1つ含む基であり、

R^3 は下記一般式（3）



で表されるシリコーン化合物残基であり（ここで R^6 は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びフッ素置換アルキル基からなる群より選択される基であり）、

25 $R^1 \sim R^6$ が分子中に複数個含まれる場合には互いに同じでも異なっていてもよく、
 a, b, c は夫々 $1.0 \leq a \leq 2.5, 0.001 \leq b \leq 1.5$ 、及び $0.001 \leq c \leq 1.5$ の数であり、

d, e, f は夫々 $0 \leq d \leq 15, 0 \leq e \leq 50, 0 \leq f \leq 50$ の整数であり、

x は $1 \leq x \leq 5$ の整数であり、及び、 y は $0 \leq y \leq 500$ の整数である。]

2. 重量平均分子量が300～100,000であることを特徴とする請求項1記載の毛髪処理剤。

3. 式(1)において、

5 R¹が炭素数1～6のアルキル基もしくはフッ素置換アルキル基又は—C₃H₆O—
1—(C₃H₆O)_fR⁴(ここでR⁴は炭素数7～30のアルキル基であり、fは0≤
f≤50の整数)であり、

R²が下記式(4)で表される有機基であり、

R⁷_{3-p}

|

10 —C_zH_{2z}—S i—R⁸_p, (4)

(式(4)においてR⁷は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びフッ素置換アルキル基からなる群より選ばれる基であり、R⁸はヒドロキシ基又は炭素数1～6のアルコキシ基であり、zは1～5の整数及びpは1～3の整数である)、

R³は上式(3)において、R⁶が炭素数1～6のアルキル基であり、x=2、及びy=1～15の整数であり、及び、

a、b、cはそれぞれ1.2≤a≤2.3、0.05≤b≤1.0、0.05≤c≤1.0の数であることを特徴とする請求項1または2記載の毛髪処理剤。

20

4. 請求項1～3のいずれか1項記載の毛髪処理剤を含有する毛髪化粧料。

5. アミノ変性シリコーン、アミノ酸変性シリコーン、及びカルボキシ変性シリコーンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む第1剤と、請求項1～3のいずれか1項に記載の毛髪処理剤を含む第2剤からなる2剤系毛髪化粧料。

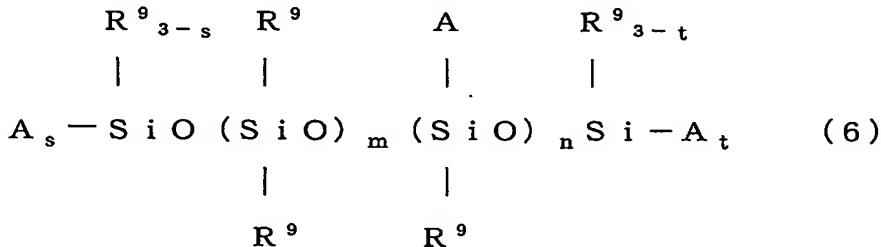
6. 請求項5記載の2剤系毛髪化粧料と、アミノ変性シリコーンを含む第3剤からなる、3剤系毛髪化粧料。

30 7. アミノ変性シリコーンが、シリコーン主鎖にアミノ基がグラフトしたもの、シリ

コーン主鎖の片末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加したもの、シリコーン主鎖の両末端にアミノ基が付加し、さらにアミノ基がグラフトしたもの、及び、シリコーン主鎖にシリコーン鎖とアミノ基がグラフトしたものからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項5または6記載の化粧料。

5

8. アミノ変性シリコーンが、下記式(6)で表されることを特徴とする請求項7記載の化粧料。



[式(6)において、Aは $-R^{10}NH_2$ もしくは $-R^{10}NHR^{11}NH_2$ （ここで R^1

15 0 及び R^{11} は炭素数1～8のアルキレン基である）であり、

R^9 は炭素数1～30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及びフッ素置換アルキル基からなる群より互いに独立に選ばれる基であり、

m及びnは互いに独立に0～500の整数であり、s及びtは互いに独立に0～3の整数であり、但し、 $1 \leq n + s + t$ である。]

20

9. B) 成分として1種または2種以上の油剤を含有する請求項4～8のいずれか1項記載の毛髪化粧料。

10. 前記B) 油剤の少なくとも一部が、粘度 $0.65\sim 1,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ のオルガノポ

25 リシロキサン、環状シロキサン、及び、環状シロキサンに溶解されもしくは分散されたシリコーンゴム又はシリコーン樹脂もしくはレジン、からなる群より選ばれることを特徴とする請求項9記載の毛髪化粧料。

11. 前記B) 油剤の少なくとも一部が、フッ素を含有する基を有する油剤である、

30 請求項9または10に記載の毛髪化粧料。

12. C) 成分として水を含有する請求項 4～11 の何れか 1 項に記載の毛髪化粧料。

13. D) 成分として分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物を含有する請求項 4～12 の何れか 1 項に記載の毛髪化粧料。

14. E) 成分として水溶性又は水膨潤性高分子を含有する請求項 4～13 の何れか 1 項に記載の毛髪化粧料。

10 15. F) 成分として界面活性剤を含有する請求項 4～14 の何れか 1 項に記載の毛髪化粧料。

16. 前記 F) 界面活性剤が直鎖又は分岐状ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンである、請求項 15 記載の毛髪化粧料。

15 17. 前記 F) 界面活性剤が直鎖又は分岐状ポリグリセリン変性オルガノポリシロキサンである、請求項 15 記載の毛髪化粧料。

20 18. G) 成分として架橋型オルガノポリシロキサンを含有する請求項 4～17 の何れか 1 項に記載の毛髪化粧料。

19. 前記 G) 架橋型オルガノポリシロキサンが、自重以上の量の粘度 0.65～10.0 mm²/s のシリコーンに膨潤された形態で化粧料に配合される、請求項 18 記載の毛髪化粧料。

25 20. 前記 G) 架橋型オルガノポリシロキサンが、一分子中に少なくとも二つのアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、Si-H 結合を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの反応生成物である、請求項 18 又は 19 記載の毛髪化粧料。

21. 前記G) 架橋型オルガノポリシロキサンが、ポリオキシアルキレン部分、ポリグリセリン部分、アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、フルオロアルキル部分の中から選択された少なくとも一つの部分を該架橋型オルガノポリシロキサンの構造中に有する架橋型オルガノポリシロキサンである、請求項18～20の何れか1
5 項に記載の毛髪化粧料。

22. H) 成分としてアクリルシリコーン樹脂、MQ、MDQ、MT、MDT、もしくはMDTQで示されるシリコーン網状化合物、並びに、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分及びアミノ部分から選
10 ばれる少なくとも一つの部分を分子中に含有するシリコーン網状化合物からなる群より選択されるシリコーン樹脂を含有する請求項4～21の何れか1項に記載の毛髪化
粧料。

23. 前記H) アクリルシリコーン樹脂が、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分、カルボン酸などのアニオン部分の中から選択された少なくとも一つの部分を分子中に含有することを特徴とする、請求
15 項22記載の毛髪化粧料。

24. I) 成分として粉体及び／又は着色剤を含有する請求項4～23の何れか1項
20 に記載の毛髪化粧料。

25. 前記I) 粉体及び／又は着色剤の少なくとも一部が、ジメチルシリコーンを架橋した構造を持つ架橋型シリコーン微粉末、ポリメチルシルセスキオキサンの微粉末、疎水化シリカ、あるいは球状シリコーンゴム表面をポリメチルシルセスキオキサン粒子で被覆した複合微粉末である、請求項24記載の毛髪化粧料。
25

26. 液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、多層状、ムース状、スプレー状、又はスティック状の形態である請求項4～25の何れか1項に記載の毛髪化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 1213316 A2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 June, 2002 (12.06.02), Claims; examples 9, 20 to 21 & JP 2002-179798 A & US 2002/131947 A1	1-2, 4-26 3
A	EP 1065234 A2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 January, 2001 (03.01.01), Claims & JP 2001-072891 A	1-26
A	US 6290942 B1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 September, 2001 (18.09.01), Full text & JP 11-335563 A	1-26

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 16 July, 2003 (16.07.03)	Date of mailing of the international search report 29 July, 2003 (29.07.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/04705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	WO 98/20833 A2 (L'Oreal), 22 May, 1998 (22.05.98), Full text & FR 2755608 A1 & EP 948310 A2 & JP 2000-504346 A & KR 2000-53125 A	& AU 9749521 A1 & CN 1244789 A & BR 9714493 A	1-26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1' A61K7/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1' A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP 1213316 A2 (信越化学工業株式会社) 2002.06.12 特許請求の範囲、及び実施例9, 20~21参照 &JP 2002-179798 A &US 2002/131947 A1	1-2, 4-26 3
A	EP 1065234 A2 (信越化学工業株式会社) 2001.01.03 特許請求の範囲参照 &JP 2001-072891 A	1-26

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森井 裕美



4C 9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	US 6290942 B1 (信越化学工業株式会社) 2001.09.18 文献全体 &JP 11-335563 A	1-26
A	WO 98/20833 A2 (ロレアル) 1998.05.22 文献全体 &FR 2755608 A1 &AU 9749521 A1 &EP 948310 A2 &CN 1244789 A &JP 2000-504346 A &BR 9714493 A &KR 2000-53125 A	1-26